

(19) Japanese Patent Office

(11) JP 05132605 A

(45) 19930528

(21) Application number: 03318484

(51) Int Cl.: C08L05104, C08F27902

(22) Date of filing: 19911106

---

(54) RUBBER-MODIFIED POLYSTYRENE COMPOSITION

---

(72) Inventor(s): HAYASHI KEIICHI  
NANBU HIDESABURO  
NOZAWA MASAYUKI(73) Assignee(s): NIPPON STEEL CHEM CO LTD

---

(57) PURPOSE: To obtain the subject composition useful for household electric appliances, showing excellent impact strength characteristics and surface luster characteristics, having a given amount of butadiene component content, by dispersing specific rubber-like polymer particles having capsule structure and specific rubber-like polymer particles having salami structure in a specified ratio into a matrix.

CONSTITUTION: (A) Rubber-like polymer particles having capsule structure and 0.1-1 $\mu$ m average particle diameter and (B) rubber-like polymer particles having salami structure and 1.5-3 $\mu$ m average particle diameter are dispersed in a weight ratio of 40/60 to 95/5, preferably 70/30 to 80/20 into a matrix having 200,000-300,000 weight-average molecular weight to give the objective composition having 3-10wt.% content of butadiene component derived from the rubber-like polymers.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp; Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132605

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y	7142-4J		
C 0 8 F 279/02	M Q P	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-318484

(22)出願日 平成3年(1991)11月6日

(71)出願人 000006844

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72)発明者 林 敬一

福岡県北九州市小倉北区中井4-10-3

(72)発明者 南部 秀三郎

福岡県北九州市小倉北区中井2-13-3

(72)発明者 野沢 正行

福岡県北九州市小倉北区井堀2-1-25

(74)代理人 弁理士 佐野 英一

(54)【発明の名称】 ゴム変成ポリスチレン組成物

(57)【要約】

【構成】 ゴム状重合体に由来するブタジエン成分の含有量が3~10重量%、マトリックスの重量平均分子量が200000~300000であるHIPSであつて、平均粒径が0.1~1 $\mu$ mのカプセル構造をしたゴム状重合体粒子と平均粒径が1.5~3 $\mu$ mのサラミ構造をしたゴム状重合体粒子とが重量比で40:60~95:5の割合で分散しているゴム変成ポリスチレン組成物。

【効果】 、衝撃強度特性と表面光沢特性とが共に優れている。また、両者のバランスがよい。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が200000～300000であるマトリックス中にカプセル構造をした平均粒径が0.1～1 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子とサラミ構造をした平均粒径が1.5～3 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子とが重量比40:60～95:5の割合で分散し、ゴム状重合体由来するブタジエン成分の含有量が3～10重量%であるゴム変成ポリスチレン組成物。

【請求項2】 ポリスチレンマトリックス中にカプセル構造をした平均粒径が0.1～1 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子が分散したゴム変成ポリスチレン-A、ポリスチレンマトリックス中にサラミ構造をした平均粒径が1.5～3 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子が分散したゴム変成ポリスチレン-B及び重量平均分子量が300000～400000であるポリスチレンを配合してなり、マトリックスの重量平均分子量が200000～300000、ゴム状重合体由来するポリブタジエン成分の含有量が5～10重量%、カプセル構造をしたゴム状重合体とサラミ構造をしたゴム状重合体との重量比が40:60～95:5であるゴム変成ポリスチレン組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はゴム変成ポリスチレン(HIPS)組成物に係り、詳しくは、衝撃強度特性と表面光沢特性とがバランスよく優れたHIPS組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 HIPSは飲食用容器や家庭電気製品の部品などに広く用いられている。しかし、一般的には、ABS樹脂に比べて、成形品の表面光沢や衝撃強度の点で劣っているため用途が限られる場合がある。例えば、従来から工業的に広く使用されているHIPSの大部分はポリスチレンマトリックス中に分散しているゴム状重合体粒子の平均粒径(ゴム粒径)が1～5 $\mu$ m程度のものであり、成形品の衝撃強度は高いが、表面光沢があまりよくない。一般に、HIPSにおいてはゴム粒径が小さいものほど表面光沢がよいという傾向があり、高光沢HIPSとしてゴム粒径が1 $\mu$ m以下のものも開発されているが衝撃強度が低いため、特定の用途にしか使用できない。

【0003】ところが、近年はコストダウン指向によりABS樹脂に近い特性を有するHIPSの開発が望まれている。そこで、ゴム粒径の大きいHIPSと小さいHIPSとを混合することにより衝撃強度特性及び表面光沢特性が共に優れたHIPS組成物を製造することが提案されている(特開昭63-112646号公報、特開昭63-230754号公報、特開平1-261444号公報)。しかし、本発明者が種々の試験を行ったところ、混合するHIPSのゴム粒径を特定するだけでは十分な効果が得られないことが判った。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、衝撃強度特性と表面光沢特性とがバランスよく優れたHIPS組成物を提供することにある。

##### 【0005】

【発明を解決するための手段】 本発明者は、上記のような課題を解決するために研究を行った結果、マトリックスの平均分子量がHIPS組成物の衝撃強度特性と表面光沢特性とのバランスの鍵となることを見出して本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、重量平均分子量が200000～300000であるマトリックス中にカプセル構造をした平均粒径が0.1～1 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子とサラミ構造をした平均粒径が1.5～3 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子とが重量比40:60～95:5の割合で分散し、ゴム状重合体由来するブタジエン成分の含有量が3～10重量%であるゴム変成ポリスチレン組成物である。また、ポリスチレンマトリックス中にカプセル構造をした平均粒径が0.1～1 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子が分散したゴム変成ポリスチレン-A、ポリスチレンマトリックス中にサラミ構造をした平均粒径が1.5～3 $\mu$ mであるゴム状重合体粒子が分散したゴム変成ポリスチレン-B及び重量平均分子量が300000～400000であるポリスチレンを配合してなり、マトリックスの重量平均分子量が200000～300000、ゴム状重合体由来するポリブタジエン成分の含有量が5～10重量%、カプセル構造をしたゴム状重合体とサラミ構造をしたゴム状重合体との重量比が40:60～95:5であるゴム変成ポリスチレン組成物である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明HIPS組成物は、マトリックス中にカプセル構造をしたゴム状重合体粒子とサラミ構造をしたゴム状重合体粒子とが分散している。マトリックスはスチレン系樹脂を主成分とし、好ましくはポリスチレンである。マトリックスの重量平均分子量は200000～300000好ましくは220000～270000更に好ましくは240000～250000である。また、カプセル構造をしたゴム状重合体粒子の平均粒径は0.1～1 $\mu$ m好ましくは0.1～0.6 $\mu$ m更に好ましくは0.2～0.4 $\mu$ mである。サラミ構造をしたゴム状重合体粒子の平均粒径は1.5～3 $\mu$ m好ましくは2～3 $\mu$ m更に好ましくは2.2～2.7である。そして、カプセル構造をしたゴム状重合体粒子とサラミ構造をしたゴム状重合体粒子との重量比は40:60～95:5好ましくは60:40～90:10更に好ましくは70:30～80:20であり、ゴム状重合体由来するポリブタジエン成分の含有量は5～10重量%である。

【0008】このようなHIPS組成物は、スチレンを含む単量体に二種類のゴム状重合体を溶解してから、ス

チレン等の単量体を重合させることにより製造できる。また、ポリスチレンマトリックス中に分散しているゴム粒子の特性の異なる二種類のHIPSを混合する混合法によっても製造できる。ただし、混合法の方がHIPS組成物の特性を調節しやすい。

【0009】ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、SBRがあり、高粘度のゴム状重合体ほど、粒子径の大きいゴム状重合体粒子を形成させやすい傾向がある。なお、カプセル構造をしたゴム粒子を形成させるためには低分子量のポリブタジエンのような低粘度のゴム状重合体が適している。

【0010】本発明のHIPS組成物を製造するための混合法の具体的なものとして、ポリスチレンマトリックス中にカプセル構造をしたゴム状重合体粒子が分散したHIPS-Aとポリスチレンマトリックス中にサラミ構造をしたゴム状重合体粒子が分散したHIPS-Bとの組成物に、ゴム状重合体含有量及びマトリックスの重量平均分子量を調節するために重量平均分子量が300000~400000であるポリスチレンを配合する方法がある。このとき、HIPS-Aとしてゴム粒径が0.1~1 $\mu$ m好ましくは0.1~0.6 $\mu$ m更に0.2~0.4 $\mu$ mのものをを用い、HIPS-Bとしてゴム粒径が1.5~3 $\mu$ m好ましくは2~3 $\mu$ m更に好ましくは2.2~2.7 $\mu$ mのものをを用いる。

【0011】なお、HIPSのマトリックスの重量平均分子量は、例えば、重合反応温度を調節して重合速度を制御したり、塊状重合又は溶液重合によって製造する場合は、多官能性の過酸化物開始剤を使用することによって調節できる。

【0012】その他、本発明のHIPS組成物の内、サラミ構造をしたゴム粒子の膨潤比が、9~13のものは、表面光沢特性と衝撃強度特性とが共に優れている。なお、膨潤比は、例えば、過酸化物開始剤を使用して塊状重合又は溶液重合によって製造する場合は、その使用量によって調節できる。また、重合液から未反応物等の揮発性物質を除去してHIPSを回収する際の熱履歴のかけかたを制御することにより調節できる。

【0013】なお、HIPS組成物、HIPS-A及びHIPS-Bのゴム粒径の値は、超薄切片法により透過型電子顕微鏡写真を撮影して、写真中のゴム粒子1000個の粒径を測定して式1により算出したものである。

ただし、式1中のNiは、粒径Diのゴム粒子の個数である。

$$\text{〔式1〕} \quad \text{ゴム粒径} = \Sigma \{ (Ni \cdot Di^4) / (Ni \cdot Di^3) \}$$

【0014】

【実施例】重量平均分子量が198000のポリスチレンマトリックス中にカプセル構造をした粒径が0.2 $\mu$ mであるブロックSBR粒子が10重量%分散したHIPS-Aと、重量平均分子量が186000のポリスチレンマトリックス中にサラミ構造をした粒径が1.66 $\mu$ m、膨潤比が12.5であるポリブタジエン粒子が9.3重量%分散したHIPS-Bとを、HIPS-Aに由来するブロックSBRとHIPS-Bに由来するポリブタジエンとの重量比が75:25になる割合で混合した組成物に、必要に応じて重量平均分子量が350000のポリスチレン-X (GP-X) 又は重量平均分子量180000のポリスチレン-Y (GP-Y) を10~50重量%混合してポリブタジエンとブロックSBRに由来するポリブタジエン成分との合計の含有量を3~7重量%に調節し、押出機で押し出してペレット化した。得られたペレットを用いて、射出成形により試験片を作成して、アイゾット衝撃強度試験 (ASTM-D-638) 及び光沢試験 (ASTM-D-256) を行った。

【0015】HIPS-Bのゴム粒径及びゴム粒子の膨潤比とHIPS組成物の光沢値及びアイゾット衝撃強度を表1に示す。なお、膨潤比は以下の手順により求めた値である。すなわち、1gの樹脂に35mlのトルエンを加えて十分に溶解又は膨潤させた後、遠心分離機にてゲル成分を沈降させ、沈降したゲルをデカンテーションで分離し秤量する。次に、このようにして得られたトルエン膨潤ゲルを200℃、常圧で1時間続いて減圧下で1時間乾燥させ、デシケータ中で放冷後秤量する。そして、トルエン膨潤ゲルの重量を乾燥ゲルの重量で除した値を膨潤比とした。表1に示した結果より、ポリスチレンマトリックスの分子量が200000未満のものはポリブタジエン成分含有量に対してアイゾット衝撃強度が小さく衝撃強度特性が悪いことがわかる。

【0016】

【表1】

	ポリスチレン混合量 (重量%)		HIPS組成物			
	GP-X	GP-Y	マトリックス 重量平均分子 量	ポリブタジエ ン成分 (重量%)	アイゾット衝 撃強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	光 沢 値 (%)
実施例1	50.0	0	272400	3.42	4.0	101.9
実施例2	33.3	0	246500	4.55	5.1	100.0
実施例3	13.1	0	215200	5.94	6.2	97.2
比較例1	0	0	194800	6.83	6.9	95.0
比較例2	0	13.1	191800	8.94	5.4	99.3

【0017】

【発明の効果】本発明のHIPS組成物は、衝撃強度特

性と表面光沢特性とが共に優れている。また、両者のバランスがよい。